

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-084404
(43)Date of publication of application : 26.03.1990

(51)Int.CI. C08F 10/00
C08F 4/658

(21)Application number : 01-014595 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 24.01.1989 (72)Inventor : ISHIMARU NAOSHI
KIOKA MAMORU
TOYODA AKINORI

(30)Priority
Priority number : 63149503 Priority date : 17.06.1988 Priority country : JP

(54) POLYMERIZATION OF OLEFIN AND CATALYST THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly stereoregular olefinic polymer, forming little byproduct of noncrystalline portion and narrow in composition distribution by polymerization of an olefin using a catalyst comprising a solid component containing Mg, Ti and halogen, organoaluminum compound and specific organosilicon compound.

CONSTITUTION: The objective polymer can be obtained by (co)polymerization of an olefin (e.g., propylene) in the presence of a catalyst comprising (A) a solid titanium catalytic component containing, as the essential components, magnesium, titanium and halogen, formed by contact between a magnesium compound (e.g., magnesium chloride) and a titanium compound (e.g., titanium tetrachloride), (B) an organoaluminum compound catalytic component (e.g., triethylaluminum), and (C) an organosilicon compound catalytic component containing cyclopentyl, cyclopentenyl or cyclopentadienyl group or group derived therefrom (e.g., dicyclopentyldimethoxysilane).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-84404

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/658

識別記号 MFG
厅内整理番号 8721-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全19頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの重合方法およびオレフィン重合用触媒
⑯ 特願 平1-14595
⑰ 出願 平1(1989)1月24日
優先権主張 ⑱ 昭63(1988)6月17日 ⑲ 日本 (JP) ⑳ 特願 昭63-149503
㉑ 発明者 石丸 直志 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
㉒ 発明者 木岡 譲 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
㉓ 発明者 豊田 昭徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
㉔ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
㉕ 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

1. 発明の名称

オレフィンの重合方法およびオレ
フィン重合用触媒

2. 特許請求の範囲

1) [A] マグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、
[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および
[C] シクロベンチル基、シクロベンテニル基、シクロベンタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物触媒成分、
から形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。
から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

- 2) 前記固体チタン触媒成分が、マグネシウム、チタンおよびハロゲンに加えて電子供与体を含む請求項第1項に記載のオレフィンの重合方法。
3) [A] マグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、
[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および
[C] シクロベンチル基、シクロベンテニル基、シクロベンタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物触媒成分、
から形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。
4) 前記固体チタン触媒成分が、マグネシウム、チタンおよびハロゲンに加えて電子供与体を含む請求項第3項に記載のオレフィン重合用触媒。
3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、アモルファスポリマー成分の副生率が極めて低く、しかも、高立体規則性を有するかあるいは組成分布の狭いオレフィン重合体を高収率で得ることができるようなオレフィンの重合方法およびこの重合に用いられるオレフィン重合用触媒に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、このような固体触媒成分を炭素数3以上の α -オレフィンの重合の際に使用することにより、高立体規則性を有する重合体を高い収率で製造することができるとも知られている。

しかしながら、これまでに提案されている固体触媒成分の多くは、触媒活性あるいは重合体の立体規則性などの特性について必ずしも充分であるとはいはず、さらに改善の余地を残していた。

たとえば、上記のような固体触媒を用いて製造

このような公報には、[A] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする高活性チタン触媒成分、[B] 有機金属化合物触媒成分および[C] 有機ケイ素化合物触媒成分から形成される触媒が記載されており、またこのような触媒の存在下にオレフィンを重合もしくは共重合する方法が記載されている。

上記のような公報に記載されている触媒は、高い触媒活性を有するとともに、この触媒を用いることにより、立体規則性に優れた重合体を得ることができる。そして、本発明者は、これらの触媒についてさらに検討を重ねた結果、有機ケイ素化合物触媒成分[C]として特定の有機ケイ素化合物を用いることにより、立体規則性がさらに向上したオレフィン重合体あるいは組成分布の狭いオレフィン共重合体を、さらに高い収率で得ることができるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点

された立体規則性のポリオレフィンは、重合後に触媒を分離する処理を行なわないで使用されるのが一般的である。このような立体規則性のポリオレフィンにおいては、固体触媒の単位量当たりの収率が低いと、得られたポリオレフィン中における触媒の残存量が高くなり、ポリオレフィンの品質が低下する。

さらに、固体触媒の含有率が高いポリオレフィンは、相対的にハロゲン含有率も高くなるので、このような残存ハロゲンによる成形装置等の発錆を防止するとの観点からしても固体触媒の単位量当たりの収率が高いことが望ましい。

このような要請に基づいて、本出願人は、今までに、 α -オレフィンの立体規則性重合における従来技術の問題点を改善することを目的として多くの方法を提案している（たとえば、特開昭58-89008号、同58-138705号、同58-138708号、同58-138707号、同58-138709号、同58-138710号、同58-138715号等の各公報参照）。

を解決しようとするものであって、重合活性が高く、しかも立体規則性に優れたポリオレフィンを製造することができるようなオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

また、本発明は、重合活性が時間の経過とともに低下しにくく、粒度分布、粒子径、粒子形状、高密度などに優れたポリオレフィン重合体粒子を製造することができるようなオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

さらに、本発明は、上記のようなオレフィン重合体を水素などの分子量調節剤の存在下に重合することによって、得られる重合体のメルトフロー率を測定しようとしても、その際重合活性の低下が生じないようなオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

さらにまた、本発明は、炭化水素可溶成分が少なく、また組成分布が狭いようなオレフィン重合

体を製造することができるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るオレフィンの重合方法は、

[A] マグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および

[C] シクロベンチル基、シクロベンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させることを特徴としている。

この應用いられるオレフィン重合用触媒の固体チタン触媒成分は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンに加えて電子供与体を含んでいることが好ましい。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るオレフィンの重合方法およびこの應用いられるオレフィンの重合用触媒について具体的に説明する。

本発明において重合という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、また重合体という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るオレフィンの重合方法においては、下記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンの重合もしくは共重合を行なう。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、固体チタン触媒成分[A]と、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]と、特定の有機ケイ素化合物触媒成分[C]とから形成されている。

第1図に本発明で使用する触媒の調製方法のフローチャートの例を示す。

本発明で用いられる固体チタン触媒成分[A]は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

[A] マグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および

[C] シクロベンチル基、シクロベンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成されることを特徴としている。

本発明の重合方法は、上記のように固体チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]および特定の有機ケイ素化合物触媒成分[C]から形成された触媒を使用しているので、立体規則性に優れ、炭化水素可溶成分が少なく、しかも組成分布が狭いポリオレフィンを高収率で製造することができる。しかも、上記のような触媒は、重合活性が低下しにくく、この触媒を用いれば得られる重合体のメルトフローレートの調節が容易である。

成分として含有する高活性の触媒成分である。

このような固体チタン触媒成分[A]は、下記のようなマグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることにより調製される。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば $Ti(O\text{---}R)_4\text{---}X_{4-g}$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、0 ≤ g ≤ 4) で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、 $Ti\text{---}C_2\text{---}_4$ 、 $Ti\text{---}Br_4$ 、 $Ti\text{---}I_4$ などのテトラハロゲン化チタン：

$Ti(OCH_3)_4$ 、 $C_2\text{---}_3$ 、

$Ti(O\text{---}C_2\text{---}H_5)_4$ 、 $C_2\text{---}_3$ 、

$Ti(O\text{---}C_4\text{---}H_9)_4$ 、 $C_2\text{---}_3$ 、

$Ti(O\text{---}C_2\text{---}H_5)_2Br_3$ 、

$Ti(O\text{---}C_4\text{---}H_9)_2Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン：

$Ti(OCH_3)_2C_2\text{---}_2$ 、

$Ti(O\text{---}C_2\text{---}H_5)_2C_2\text{---}_2$ 、

$Ti(O\text{---}C_4\text{---}H_9)_2C_2\text{---}_2$ 、

$Tl(OCH_3)_2Br_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；

$Tl(OCH_3)_3Cl$ 、

$Tl(OCH_3)_3Cl$ 、

$Tl(OH-C_4H_9)_3Cl$ 、

$Tl(OCH_3)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；

$Tl(OCH_3)_4$ 、

$Tl(OCH_3)_4$ 、

$Tl(OH-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げることができる。

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンが好ましく、さらに好ましくは四塩化チタンが用いられる。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、これらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに混ぜられていてもよい。

本発明において、固体チタン触媒成分[A]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、

マグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソブロボキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソブロボキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 α -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

ここで、還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえば、マグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハライドなどを挙げができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることができるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していくてもよい。また、これらのマ

これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から調導した化合物あるいは触媒成分の調製時に調導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から調導するには、たとえば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させればよい。

なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせた混合物であってもよい。

本発明においては、これらの中でも、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物であり、

さらに、これらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましく用いられる。

本発明において、固体チタン触媒成分[A]の調製する際には、電子供与体を用いることが好ましく、このような電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物などの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートなどの含窒素電子供与体等を例示することができる。

より具体的には、メタノール、エタノール、ブロパノール、ベンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、

酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、*tert*-ブチロラクトン、*δ*-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどのチタン触媒成分を含有されることが望ましい後記エステルを含む炭素数2～30の有機酸エステル類；ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどの無機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、フタル酸ジクロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミ

ナフトールなどのアルキル基を有していてもよい炭素数6～25のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、癸酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、2-エチルヘキシル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香

ド類；無水安息香酸、無水フタル酸などの酸無水物；メチルアミン、エチルアミン、ドエチルアミン、トリエチルアミン、ビペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ビリジン、ビコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；などを挙げることができる。

また電子供与体として、下記のような一般式[I]で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



上記のような一般式[I]で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*i*-ブチルメチルジメトキシシラン、*i*-ブチルメチルジエトキシシラン、*i*-アミルメチルジエトキシシラン、ジ

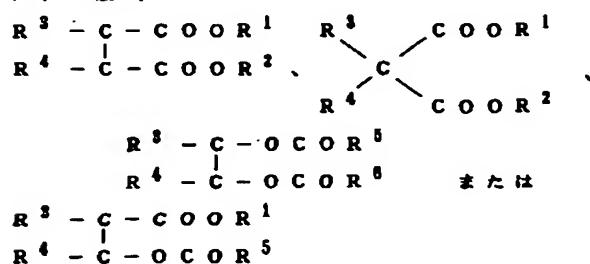
フェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ピスロトリルジメトキシシラン、ピス α -トリルジメトキシシラン、ピスロトリルジメトキシシラン、ピスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 α -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 α -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトルエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 α -ブチルトリエトキシシラン、 β -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシ

ジフェニルジエトキシシランが好ましい。

またシクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物としては、後述するような化合物が用いられる。

これらの電子供与体は、2種以上用いることができる。

チタン触媒成分に含有されることが望ましい電子供与体はエステルであり、さらに好ましいものは、一般式



(ここに R^1 は、置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、水素または置換あるいは非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、水素または置

シラン、ビニルトリプトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシリコキサンなどが用いられる。

このうちエチルトリエトキシシラン、 α -プロピルトリエトキシシラン、 β -ブチルトリエトキシシラン、 α -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ピスロトリルジメトキシシラン、 α -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、

換あるいは非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また R^3 と R^4 は互いに連結されていてもよい。上記 R^1 ～ R^5 の置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもので、例えばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C-、NH₂などの基を有するものである。)

で表わされる骨格を有するものが例示できる。)

この中で特に好ましいのは、 R^1 、 R^2 の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチルジブチルマロン酸

ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチルマレイン酸ジメチルマレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジ-ブロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル

酸ジ-オクチル、フタル酸ジネオベンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異構環ポリカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

また多価ヒドロキシ化合物エステルとしては、具体的には、1,2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2,3-ジアセトキシベンゼン、2,3-ジアセトキシナフタリン、エチレングリコールジビバレート、ブタンジオールジビバレートなどを挙げることができる。

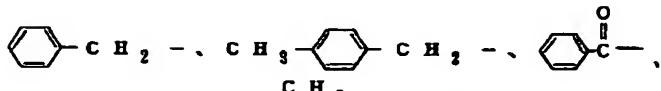
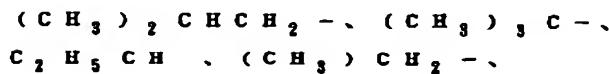
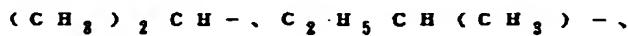
ヒドロキシ置換カルボン酸としては、具体的には、ベンゾイルエチルサリチレート、アセチルイソブチルサリチレート、アセチルメチルサリチレートなどを挙げることができる。

チタン触媒成分中に担持させることのできる多価カルボン酸エステルとしては、上記のような化

合物以外に具体的には、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-ブチル、セバシン酸ジ-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル類を用いることができる。

これらの多官能性エステルの中では、前述した一般式の骨格を有する化合物が好ましく、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと炭素数2以上のアルコールとのエステルが好ましく、特にフタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルが好ましい。

チタン触媒成分に担持させることのできる他の電子供与体成分は、 $R COOR'$ (R, R' は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基であって、少なくともいずれかが分歧鎖状(脂環状を含む)または環含有鎖状の基である)で示されるモノカルボン酸エステルが挙げられる。具体的には、 R および R' として、



$\text{C}_6\text{H}_5 - , \text{CH}_2 - \text{C}^{\text{O}} - ,$ などの基であってもよい。 R または R' のいずれか一方が上記のような基であれば、他方は上記の基であってもよく、あるいは他の基、例えば直鎖状、環状の基であってもよい。

具体的には、ジメチル酢酸、トリメチル酢酸、 α -メチル醋酸、 β -メチル醋酸、メタクリル酸、ベンゾイル酢酸等の各種モノエステル、イソプロパノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどのアルコールの各種モノカルボン酸エステルを例示することができる。

電子供与体としては、また炭酸エステルを選択することができる。具体的には、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、ジ

フェニルカルボネートなどを例示できる。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめる化合物を用いることもできる。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、固体チタン触媒成分【A】は、上記したようなマグネシウム化合物（もしくは金属マグネシウム）、およびチタン化合物そして好みしくは電子供与体を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒成分【A】を製造するには、マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

これらの固体チタン触媒成分【A】の製造方法

を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物とチタン化合物とを液相にて反応させる方法。この反応は、粉砕助剤などの存在下に行なってもよい。また、上記のように反応させる際に、固体状の化合物については、粉砕してもよい。

(2) 還元性を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

(3) (2) で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(4) (1) あるいは(2) で得られる反応生成物に電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素

び／またはハロゲン含有炭化水素と反応させる方法。

上記(1)～(8)に挙げた固体チタン触媒成分【A】の調製法の中では、触媒調製時において液状のハロゲン化チタンを用いる方法あるいはチタン化合物を用いた後、あるいはチタン化合物を用いる際にハロゲン化炭化水素を用いる方法が好ましい。

固体チタン触媒成分【A】を調製する際に用いられる上述したような各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当たり、電子供与体は約0.01～5モル、好みしくは0.05～2モルの量で、チタン化合物は約0.01～500モル好みしくは0.05～300モルの量で用いられる。

このようにして得られた固体チタン触媒成分【A】は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。

この固体チタン触媒成分【A】において、ハロ

特開平2-84404(9)

ゲンノチタン(原子比)は約4～200、好ましくは約5～100であり、前記電子供与体ノチタン(モル比)は約0.1～1.0、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウムノチタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50であることが望ましい。

この固体チタン触媒成分[A]は市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約50m²/g以上、好ましくは約60～1000m²/g、より好ましくは約100～800m²/gである。そして、この固体チタン触媒成分[A]は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

このような固体チタン触媒成分[A]は、単独で使用することもできるが、また、たとえばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィンなどの無機化合物または有機化合物で希釈して使用することもできる。なお、希釈剤を用いる場合

少なくとも分子内に1個のアルミニウム一炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば、

(Ⅰ) 一般式 $R^1_n A^2 (OR^2)_m B_p X_q$

(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子を表わし、 $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の致であって、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、

(Ⅱ) 一般式 $M^1 L^2 R^1_4$

(式中、 M^1 は Li、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

前記の(Ⅰ)に関する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式 $R^1_m A^2 (OR^2)_{3-m}$

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。mは好

には、上述した比表面積より小さくても、高い触媒活性を示す。

このような高活性チタン触媒成分の調製法等については、たとえば、特開昭50-108385号公報、同50-128590号公報、同51-20297号公報、同51-28188号公報、同51-84586号公報、同51-92885号公報、同51-136825号公報、同52-87489号公報、同52-100596号公報、同52-147888号公報、同52-104598号公報、同53-2580号公報、同53-400号公報、同53-40094号公報、同53-43094号公報、同55-135102号公報、同55-135103号公報、同55-152710号公報、同56-811号公報、同56-11908号公報、同56-18608号公報、同56-83008号公報、同56-138705号公報、同56-138706号公報、同56-138707号公報、同56-138708号公報、同56-138709号公報、同56-138710号公報、同56-138715号公報、同60-23404号公報、同61-21109号公報、同61-37802号公報、同61-37803号公報などに開示されている。

有機アルミニウム化合物触媒成分(B)としては、

ましくは1.5～m～3の数である)、

一般式 $R^1_n A^2 X_{3-n}$

(式中、 R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ である)、

一般式 $R^1_n A^2 H_{3-n}$

(式中、 R^1 は前記と同じ。Hは好ましくは $2 \leq m < 3$ である)、

一般式 $R^1_n A^2 (OR^2)_m X_q$

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされる化合物などを挙げることができる。

(Ⅰ) に関するアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、

$R^1_2 R^2_2 (OR^3)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

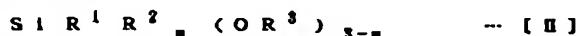
エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、ブ

リ $LiAl(C_2H_5)_4$ などを挙げることができる。

これらの中ではとくにトリアルキルアルミニウムあるいは上記した2種以上のアルミニウム化合物が結合したアルキルアルミニウムを用いることが好ましい。

有機ケイ素化合物触媒成分【C】としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロベンタジエニル基またはこれらの誘導体を構造中に含む有機ケイ素化合物が用いられる。

このような有機ケイ素化合物としては、下記のような一般式【II】で表わされる化合物が好ましく用いられる。



上記式【II】において、 R^1 はシクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロベンタジエニル基またはこれらの誘導体であり、 R^1 としては、具体的には、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、3-ブロピルシクロベンチル

ロビルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げができる。

また（i）に属する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、



メチルアルミノオキサンなどを挙げができる。

前記（ii）に属する化合物としては、



基、3-イソブロピルシクロベンチル基、3-ブチルシクロベンチル基、3-ターシャリーブチルシクロベンチル基、2,2-ジメチルシクロベンチル基、2,5-ジメチルシクロベンチル基、2,2,5-トリメチルシクロベンチル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロベンチル基、2,2,5,5-テトラメチルシクロベンチル基、1-シクロベンチルプロピル基、1-メチル-1-シクロベンチルエチル基、

シクロベンテニル基、2-シクロベンテニル基、3-シクロベンテニル基、2-メチル-1-シクロベンテニル基、2-メチル-3-シクロベンテニル基、3-メチル-3-シクロベンテニル基、2-エチル-3-シクロベンテニル基、2,2-ジメチル-3-シクロベンテニル基、2,5-ジメチル-3-シクロベンテニル基、2,3,4,5-テトラメチル-3-シクロベンテニル基、2,2,5,5-テトラメチル-3-シクロベンテニル基、

1,3-シクロベンタジエニル基、2,4-シクロベンタジエニル基、1,4-シクロベンタジエニル基、2-メチル-1,3-シクロベンタジエニル基、2-メチル

-2,4- シクロペントジエニル基、3-メチル-2,4-シクロペントジエニル基、2-エチル-2,4- シクロペントジエニル基、2,2-ジメチル-2,4- シクロペントジエニル基、2,5-ジメチル-2,4- シクロペントジエニル基、2,3,4,5-テトラメチル-2,4- シクロペントジエニル基、

インデニル基、2-メチルインデニル基、2-エチルインデニル基、2-インデニル基、1-メチル-2-インデニル基、1,3-ジメチル-2-インデニル基、インダニル基、2-メチルインダニル基、2-インダニル基、1,3-ジメチル-2-インダニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロ-2-インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロ-1-メチル-2-インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロ-1,3-ジメチル-2-インデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

また、式【II】において、 R^2 、 R^3 は炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラル

メチルシクロベンチル) ジメトキシシラン、ビス(3-ターシャリーブチルシクロベンチル) ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロベンチル) ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルシクロベンチル) ジメトキシシラン、ジシクロベンチルジエトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ジ(3-シクロベンテニル) ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチル-3-シクロベンテニル) ジメトキシシラン、ジ-2,4-シクロペントジエニルジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチル-2,4-シクロペントジエニル) ジメトキシシラン、ビス(1-メチル-1-シクロベンチルエチル) ジメトキシシラン、シクロベンチルシクロベンテニルジメトキシシラン、シクロベンチルシクロベンタジエニルジメトキシシラン、ジインデニルジメトキシシラン、ビス(1,3-ジメチル-2-インデニル) ジメトキシシラン、シクロペントジエニルインデニルジメトキシシラン、ジフルオレニルジメトキシシラン、シクロベンチルフルオレニルジメトキシシラン、インデニルフルオレニルジメトキシシラ

キル基などの炭化水素基を挙げることができる。

また、式【II】において、 R^1 、 R^2 はアルキル基等で置換されていてもよい。

これらのうちでは R^1 がシクロベンチル基であり、 R^2 がアルキル基またはシクロベンチル基であり、 R^3 がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

このような有機ケイ素化合物として、具体的には、シクロベンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロベンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロベンチルトリメトキシシラン、2,5-ジメチルシクロベンチルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシラン、シクロベンテニルトリメトキシシラン、3-シクロベンテニルトリメトキシシラン、2,4-シクロペントジエニルトリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、フルオレニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン類：

ジシクロベンチルジメトキシシラン、ビス(2-

ンなどのジアルコキシシラン類：

トリシクロベンチルメトキシシラン、トリシクロベンテニルメトキシシラン、トリシクロペントジエニルメトキシシラン、トリシクロベンチルエトキシシラン、ジシクロベンチルメチルメトキシシラン、ジシクロベンチルエチルメトキシシラン、ジシクロベンチルメチルエトキシシラン、シクロベンチルジメチルメトキシシラン、シクロベンチルジメチルエトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルシクロベンチル) シクロベンチルメトキシシラン、ジシクロベンチルシクロベンテニルメトキシシラン、ジシクロベンチルシクロベンタジエニルメトキシシラン、ジインデニルシクロベンチルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン類：

その他、エチレンビスシクロベンチルジメトキシシランなどを挙げることができる。

本発明の重合方法においては、前記したような触媒の存在下に、オレフィンの重合を行なうが、このような重合（本重合）を行なう前に以下に述

べるような予備重合を行なうことが好ましい。

予備重合においては、通常、前記固体チタン触媒成分【A】を前記有機アルミニウム化合物触媒成分【B】の少なくとも一部と組合せて用いる。この際有機ケイ素化合物触媒成分【C】の一部または全部を共存させておくこともできる。

予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度の触媒を用いることができる。

予備重合における固体チタン触媒成分【A】の濃度は、後述する不活性炭化水素媒体1g当り、チタン原子換算で、通常約0.01~200ミリモル、好ましくは約0.05~100ミリモルの範囲とすることが望ましい。

有機アルミニウム触媒成分【B】の量は、固体チタン触媒成分【A】1g当り0.1~500g好ましくは0.3~300gの重合体が生成するような量であればよく、固体チタン触媒成分【A】中のチタン原子1モル当り、通常約0.1~100モル、好ましくは約0.5~50モルの量であることが望ましい。

炭素数が2~10、好ましくは3~10の α -オレフィンから高結晶性の重合体が得られる。

予備重合の反応温度は、生成する予備重合体が実質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約-20~+100℃、好ましくは約-20~+80℃、さらに好ましくは0~+40℃の範囲であることが望ましい。

なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、135℃のデカルブン中で測定した予備重合により得られる重合体の極限粘度【 η 】が、約0.2dL/g以上、好ましくは約0.5~1.0dL/gになるような量で用いることが望ましい。

予備重合は、上記のように、チタン触媒成分【A】1g当り約0.1~500g、好ましくは約0.3~300gの重合体が生成するように行なうことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、本重合におけるオレフィン重合体の生産効率が低下することがあり、さらに得られたオレ

フィン重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温かな条件下に行なうことが好ましい。

この應用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；

エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

予備重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよい。

このようなオレフィンを予備重合に用いると、

フィン重合体からフィルムなどを成形した場合に、フィッシュアイが発生し易くなることがある。

予備重合は回分式あるいは連続式で行なうことができる。

上記のようにして予備重合を行なった後、あるいは予備重合を行なうことなく、前述した固体チタン触媒成分【A】、有機アルミニウム触媒成分【B】および有機ケイ素化合物触媒成分【C】から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンの本重合を行なう。

本重合において使用することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-オクテンなどが挙げられる。本発明の重合方法においては、これらのオレフィンを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。これらのオレフィンのうちでは、プロピレンまたは1-ブテンを用いて単独重合を行ない、あるいはプロピレンまたは1-ブテンを主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行なうことが好ましい。このような混合オレフィンを用

いる場合、主成分であるプロピレンまたは1-ブテンの含有率は、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上であることが好ましい。

本発明の重合方法では、とくに炭素数3以上のα-オレフィンの重合を行なうことにより、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。

なお、これらのオレフィンの単独重合あるいは共重合を行なう際には、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を重合原料として用いることもできる。

本発明の重合方法において、オレフィンの本重合は、通常、気相あるいは液相で行なわれる。

本重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の不活性炭化水素を用いることでもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

本発明の重合方法においては、前記チタン触媒成分[A]は、重合容積1mol当りTi原子に換算して、通常は約0.005~0.5ミリモル、好

ましくは三者接触させてもよい。

本発明の重合方法においては、重合前に、不活性ガス雰囲気下に各触媒成分を接触させても良いし、オレフィン雰囲気下に各触媒成分を接触させても良い。

なお、予偏重合で有機アルミニウム化合物触媒成分[B]および有機ケイ素化合物触媒成分[C]の一部を用いた場合には、予偏重合で使用した触媒を、残余の触媒とともに用いる。この場合、予偏重合で使用した触媒は、予偏重合生成物を含んでいてもよい。

本重合時に、水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフロー率の大きい重合体が得られる。この場合においても、本発明の重合方法では、生成重合体の立体規則性指数が低下したり、触媒活性が低下したりすることはない。

本発明において、オレフィンの重合温度は、通常、約20~200°C、好ましくは約50~180°C、圧力は、通常、常圧~100kPa/d、

ましくは約0.01~0.5ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]は、重合系中のチタン触媒成分[A]中のチタン原子1モルに対し、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]中の金属原子は、通常約1~2000モル、好ましくは約5~500モルとなるような量で用いられる。さらに、有機ケイ素化合物触媒成分[C]は、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]中の金属原子1モル当たり有機ケイ素化合物触媒成分[C]中のSi原子換算で、通常は約0.001~1.0モル、好ましくは約0.01~2モル、とくに好ましくは約0.05~1モルとなるような量で用いられる。

本発明の重合方法においては、チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]および有機ケイ素化合物触媒成分[C]を本重合時に接触させても良いし、本重合前に、たとえば予偏重合時に接触させても良い。この本重合前の接触に当っては、任意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、また各成分の一部を二者

好ましくは約2~50kPa/dに設定される。本発明の重合方法においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうともできる。

このようにして得られたオレフィンの重合体は単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。

本発明では、固体触媒成分単位量当りの立体規則性を有する重合体の収率が高いので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含量を相対的に低減させることができる。従って、重合体中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、生成オレフィン重合体を用いて成形体を成形する際に、金属の発錆を有効に防止することができる。

また、本発明に係る触媒を用いて得られるオレフィン重合体中には、アモルファスポリマー成分が極めて少なく、したがって炭化水素可溶成分が少なく、この重合体から成形したフィルムは、その表面粘着性が低い。

また本発明に係るオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンを共重合させた場合には、組成分布の狭い共重合体を得ることができる。

発明の効果

本発明のオレフィンの重合方法は、固体チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]および特定の有機ケイ素化合物触媒成分[C]から形成される特定の重合触媒を用いてオレフィンの重合を行なっているので、特に立体規則性の高いポリオレフィンを高収率で製造することができる。

そして、本発明の重合方法により得られたポリオレフィンは、粒度分布、粒子径、嵩密度に優れしており、しかも炭化水素可溶成分が少なく、組成分布が狭い。

さらに、本発明の触媒は、上記のような優れた特性を有するポリオレフィンを効率よく製造することができるとともに、重合時間の経過に伴う触媒活性の低下が少ない。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明

するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

【固体チタン触媒成分[A]の調製】

無水塩化マグネシウム7.14g(75ミリモル)、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシカルコール35.1ml(225ミリモル)を130℃で2時間加熱反応を行ない、均一溶液とした。その後、この溶液中に無水フタル酸1.67g(11.3ミリモル)を添加し、130℃にてさらに1時間搅拌を行ない、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン20.0ml(1.8モル)中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフタレート5.03ml(18.8ミリモル)を添加した。

さらに2時間上記の温度で搅拌した。2時間の

反応終了後、熱時滤過にて固体部を採取し、この固体部を275mlのTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行なった。

反応終了後、再び熱滤過にて固体部を採取し、110℃デカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行なった。

上記のようにして合成された固体チタン触媒成分[A]は、ヘキサンスラリーとして得られた。この触媒の一部を採取して乾燥させた。この乾燥物を分析したところ、上記のようにして得られた固体チタン触媒成分[A]の組成は、チタン2.5重量%、塩素58重量%、マグネシウム18重量%およびジイソブチルフタレート13.8重量%であった。

【予備重合】

空素置换された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを入れ、トリエチルアルミニウム20ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン4ミリモルおよび前記チタン触媒成分[A]

をチタン原子換算で2ミリモル投入した後、5.9N₂/時間の速度でプロピレンを1時間供給し、Ti触媒成分[A]1g当たり、2.8gのプロピレンを重合させた。

この予備重合終了後、滤過にて、液部を除去し、分離した固体部をデカンに再び分散させた。

【本重合】

内容積2lのオートクレーブにプロピレン500gを入れ、60℃にて、トリエチルアルミニウム0.6ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.06ミリモルおよび前記予備重合に用いた固体チタン触媒成分[A]をチタン原子換算で0.006ミリモル投入し、さらに水素1gを加えた後、70℃に昇温し、40分間プロピレン重合を行なった。

上記のようにして生成した重合体を乾燥させ、重量を測定したところ、重合体全収量は279gであった。

この重合体の沸騰n-ヘプタンによる抽出残率は99.2%、MFRは6.3g/分であった。し

たがって、この時の重合活性は 46.500 g-pp/ミリモル- $T^{\frac{1}{2}}$ であった。

用いた触媒の重合活性、得られたポリプロピレンの沸騰 α -ヘプタンによる抽出残率、MFRおよび見掛け比重を表1に示す。

実施例2

実施例1の予備重合において、トリエチルアルミニウムの量を20ミリモルから6ミリモルに変え、またジシクロベンチルジメトキシシランを加えなかったことを除き実施例1と同様の方法でポリプロピレンの重合を行なった。

用いた触媒の重合活性、得られたポリプロピレンの沸騰 α -ヘプタンによる抽出残率、MFRおよび見掛け比重を表1に示す。

実施例3

【固体チタン触媒成分[A]の調製】

内容積2Lの高速搅拌装置(特殊鋼化工業製)を充分 N_2 置換したのち、精製灯油700ml、市販の $MgCl_2$ 10g、エタノール24.2gおよびソルビタンジステアレート(商品名エマゾー

ル320、花王アトラス鉛型)3gを入れ、系を搅拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分搅拌した。

別に容量2Lの搅拌機付きガラスフラスコに精製灯油1Lを入れ、-10℃に冷却した。

上記の $MgCl_2$ を含む精製灯油を、5mmのテフロン製チューブを用いて、上記の-10℃に冷却された精製灯油1Lに移した。

生成した固体物を滤取して、ヘキサンで充分洗净して、担体を製造した。

このようにして得られた担体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後、フタル酸ジイソブチル1.3mlを添加し、120℃に昇温した。120℃で2時間の搅拌混合の後、固体部を滤取して、再び150mlの四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃で2時間、搅拌混合を行なった。

ついで、反応固体物を滤取し、この反応固体物を充分な量の精製ヘキサンで洗净することにより固体チタン触媒成分[A]を得た。

この固体チタン触媒成分[A]は、原子換算でチタン含有率2.2重量%、塩素含有率6.3重量%、マグネシウム含有率2.0重量%、フタル酸ジイソブチル含有率5.0重量%であった。

【予備重合】

空素置換された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを入れ、さらにトリエチルアルミニウム20ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン4ミリモルおよび前記固体チタン触媒成分[A]をチタン原子換算で2ミリモル投入した後、5.9N $L^{\frac{1}{2}}/時間$ の速度でプロピレンを1時間供给し、固体チタン触媒成分[A]1g当たり、2.8gのプロピレンを重合させた。

このようにして予備重合を行なった後、滤過にて液部を除去し、滤取した固体部をデカンに再び分散させた。

【本重合】

実施例1の本重合において、固体チタン触媒成分[A]として上記の触媒を使用した以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行なった。

用いた触媒の重合活性、得られたポリプロピレンの沸騰 α -ヘプタンによる抽出残率、MFRおよび見掛け比重を表1に示す。

実施例4

実施例3において、ジシクロベンチルジメトキシシランの代わりに、ビス(2-メチルシクロベンチル)ジメトキシシランを使用した以外は実施例3と同様の方法でプロピレンの重合を行なった。

用いた触媒の重合活性、得られたポリプロピレンの沸騰 α -ヘプタンによる抽出残率、MFRおよび見掛け比重を表1に示す。

実施例5

実施例1において、ジシクロベンチルジメトキシシランの代わりに、ジ-2,4-シクロベンタジエニルジメトキシシランを使用した以外は実施例1と同様の方法でプロピレンの重合を行なった。

用いた触媒の重合活性、得られたポリプロピレンの沸騰 α -ヘプタンによる抽出残率、MFRおよび見掛け比重を表1に示す。

表 1

実験例	重合活性	I I (%)	M F R	A D
1	48.500	99.2	6.3	0.48
2	45.100	98.9	6.0	0.48
3	45.800	98.9	6.0	0.48
4	33.300	94.8	5.7	0.45
5	42.600	95.2	6.2	0.43

実施例 6

【本重合】

内容量 2 l のオートクレーブにプロピレン 500 g を袋入し、60 °C にて、トリエチアルミニウム 0.6 ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン 0.06 ミリモルおよび前記実施例 3 で予備重合した触媒成分 [A] をチタン原子換算で 0.006 ミリモル袋入し、さらに水素 1 l を袋入した後 70 °C に昇温し 40 分のプロピレン

重合を行なった。乾燥後の全重合収量は 345 g であり、沸騰ローハブタンによる抽出残率は 98.7 % であり、M F R は 1.0 g / 10min であり、見掛け比重は 0.47 g / ml であった。

したがってこの時の重合活性は 57.500 g -PP / ミリモル -Ti である。

実施例 7

実施例 6において、ジシクロベンチルジメトキシシランの代わりに、ジ-2,4-シクロベンタジエニルジメトキシシランを使用した以外は実施例 1 と同様の方法でプロピレンの重合を行なった。

用いた触媒の重合活性、得られたポリプロピレンの沸騰ローハブタンによる抽出残率、M F R および見掛け比重を表 2 に示す。

表 2

実験例	重合活性	I I (%)	M F R	A D
6	57.500	98.7	1.0	0.47
7	53.700	98.9	1.2	0.48

実施例 8

【本重合】

充分に窒素置換した内容積 2 l のステンレス製オートクレーブに塩化ナトリウム（和光純薬特級）150 g を袋入し、90 °C で 1 時間減圧乾燥した。その後系内を 65 °C まで冷却し、トリエチアルミニウム 1 ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン 0.1 ミリモルおよび実施例 3 で予備重合に用いた固体チタン触媒成分 [A] をチタン原子換算で 0.01 ミリモルの混合物を袋入した。その後、水素 150 ml 袋入し、さらにプロピレン / エチレン混合ガス (93.1 / 6.9 モル /

モル) の供給を開始した。全圧を 5 kg / cm² ゲージに保ち、70 °C で 1 時間重合を行なった。重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き残ったポリマーをメタノールで洗浄した後、80 °C で一晩乾燥した。

用いた触媒の重合活性、得られた重合体の M F R 、エチレン含量、D S C による融点および n-デカン可溶性分量を表 3 に示す。

実施例 9

実施例 8において、ジシクロベンチルジメトキシシランの代わりに、ビス (2-メチルシクロベンチル) ダイメトキシシランを使用した以外は実施例 8 と同様の方法で共重合を行なった。

用いた触媒の重合活性、得られた重合体の M F R 、エチレン含量、D S C による融点および n-デカン可溶性分量を表 3 に示す。

表 3

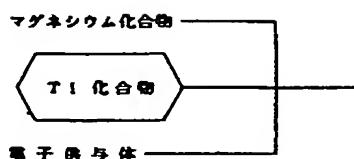
第 1 図

実験番	重合活性	MFR	C ₂ '	T _g	デカン
8	8.500	1.3	6.1	133.0	4.9
9	7.200	1.4	6.2	133.2	6.2

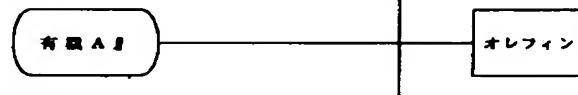
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るオレフィンの重合方法における触媒調製方法の一例を示すフローチャートである。

(A) 過渡金属成分



(B) 有機金属成分



(C) 第三成分



代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

手 締 括 正 書

平成元年 7月 19日

特許庁長官 吉田文毅



1. 事件の表示

平成1年 特許 第14,595号

2. 発明の名称

オレフィンの重合方法およびオレフィン重合用触媒

3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 (郵便番号 141)

住 所 東京都品川区西五反田二丁目19番2号
立久ビル 3階
〔電話 03-491-3181〕

8199 弁理士 鈴木 俊一郎



5. 拡正命令の日付

自 発 拡 正



6. 拡正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および
「発明の詳細な説明」の欄

方式 16

7. 拡正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第7頁第12～第13行目において、「誘導体」とあるのを、「誘導基」と補正する。
- (3) 明細書第8頁第8～第9行目において、「誘導体」とあるのを、「誘導基」と補正する。
- (4) 明細書第15頁第4～第5行目において、「[A]の調製」とあるのを、「[A]を調製」と補正する。
- (5) 明細書第16頁第3～第4行目において、「アセトンフェノン」とあるのを、「アセトフェノン」と補正する。
- (6) 明細書第16頁第7行目において、「ナフトアルデヒジ」とあるのを、「ナフトアルデヒド」と補正する。
- (7) 明細書第17頁第18行目において、「ジフェニルエヘテル」とあるのを、「ジフェニルエーテル」と補正する。

- (8) 明細書第18頁第2~第3行目において、
「ドエチルアミン」とあるのを、
「ジエチルアミン」と補正する。
- (9) 明細書第18頁第12~第13行目において、
「 $0 < n < 4$ 」とあるのを、
「 $0 \leq n < 4$ 」と補正する。
- (10) 明細書第19頁第14~第15行目において、
「メチルトルエトキシシラン」とあるのを、
「メチルトリエトキシシラン」と補正する。
- (11) 明細書第21頁第3行目において、
「誘導体」とあるのを、
「誘導基」と補正する。
- (12) 明細書第22頁第9行目において、
「できる。」とあるのを、
「できる。」と補正する。
- (13) 明細書第22頁第16~第17行目において、
「マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル」とあるのを、
「マロン酸ジブチル、メチルマロン酸ジエチル」と補正する。

「誘導基」と補正する。

- (14) 明細書第44頁下から第5行目の「とが好ましい。」の後に、次の文を改行して挿入する。
「なお、本発明においては、上記不活性炭化水素媒体の一部もしくは全部に代えて液状のオレフィンを用いることもできる。」
- (15) 明細書第45頁下から第5行目において、
「約0.1~500g」とあるのを、
「約0.1~1000g」と補正する。
- (16) 明細書第45頁下から第4行目において、
「約0.3~300g」とあるのを、
「約0.3~500g」と補正する。
- (17) 明細書第47頁最終行において、
「約0.005~0.5ミリモル」とあるのを、
「約0.001~0.5ミリモル」と補正する。
- (18) 明細書第48頁第1行目において、
「約0.01~0.5ミリモル」とあるのを、
「約0.005~0.1ミリモル」と補正する。

- (14) 明細書第22頁最終行~第23頁第2行目において、

「アリルマロン酸ジエチルジブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチルマレイン酸ジメチルマレイン酸モノオクチル」とあるのを、

「アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル」と補正する。

- (15) 明細書第37頁第9行目において、

「誘導体」とあるのを、
「誘導基」と補正する。

- (16) 明細書第37頁第14行目の式

$S \mid R^1 R^2 \parallel (OR^3)_{3-n} \cdots [II]$

のあとに、下記の文を改行して挿入する。

「(ここで $0 \leq m < 3$ であり、好ましくは $0 \leq m \leq 2$ であり、特に好ましくは $m=2$ である。)」

- (17) 明細書第37頁第17行目において、

「誘導体」とあるのを、

[別紙]

特許請求の範囲を下記のとおり補正する。

1. 特許請求の範囲

- 【A】マグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、
【B】有機アルミニウム化合物触媒成分、および
【C】シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導基を含む有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

- 前記固体チタン触媒成分が、マグネシウム、

チタンおよびハロゲンに加えて電子供与体を含む
請求項第1項に記載のオレフィンの重合方法。

3) [A] マグネシウム化合物およびチタン化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および

[C] シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導基を含む有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

4) 前記固体チタン触媒成分が、マグネシウム、チタンおよびハロゲンに加えて電子供与体を含む
請求項第3項に記載のオレフィン重合用触媒。」